ÜBER
EINIGE OXYDATIONSPRODUKTE
DES
PARA-AMIDOPHENOLÄTHYL-ÄTHERS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. BAYERISCHEN UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

WILLY KINZEL

AUS WALDAU.

BERLIN 1891.

DRUCK DER NORDDEUTSCHEN BUCHDRUCKEREI UND VERLAGSANSTALT

WILHELM-STRASSE No. 32.

SEINEM HOCHVEREHRTEN LEHRER

HERRN GEHEIMRAT PROF. DR. TH. POLECK

IN DANKBARKEIT

SOWIE

SEINEN TEUREN ELTERN

IN KINDLICHER LIEBE

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0058

Über einige Oxydationsprodukte des Para-Phenetidins

(p-Amidophenetols oder p-Amidophenoläthyläthers).

Arbeiten über die Prüfung des Phenacetins führten zu dem Gedanken, den roten Farbstoff, welcher aus ersterem nach Abspaltung der Acetylgruppe durch Oxydation entsteht, und daran anschliefsend auch etwaige andere Oxydationsprodukte des p-Amidophenetols zu isolieren. Es lag dabei die Absicht zu Grunde, einerseits genaueren Aufschluſs über die rote Farbenreaktion des p-Amidophenetols mit Oxydationsmitteln zu erhalten, andererseits die bei der Rektifikation desselben entstehenden amorphen, harzartigen Produkte ihrer Natur nach kennen zu lernen, um an der Hand dieser Kenntnis den durch die Bildung dieser Harze bedingten Verlust an Amid im Groſsbetriebe möglichst einzuschränken.

Zunächst wurde bei den Vorversuchen die Oxydation des freien p-Amidophenetols mit Kaliumpermanganat versucht und dabei, je nach obwaltender Temperatur, wechselnde Gemische stickstoffhaltiger Körper erhalten. Auch Entwickelung von Kohlensäure, unter starkem Chinongeruch, sowie — stets von Anfang der Oxydation an — Ammoniakentwickelung wurde beobachtet. Die erhaltenen Farbstoffgemische — als solche wurden sie bei fraktionierter Sublimation bald erkannt — gaben mit konzentrierter Schwefelsäure charakteristische Färbungen, und zwar bei Vorwalten des roten Farbstoffes eine indigoblaue, jedoch oft bald verschwindende, bei Vorwalten eines gelben eine mehr ins Rote spielende Färbung. Bei diesen Vorversuchen konnte nur eine geringe Menge eines gelben Körpers anscheinend ziemlich rein erhalten werden — gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 118—119°. Da der Körper auch in seinen sonstigen Eigenschaften — Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, Sublimier-

barkeit, Löslichkeit — mit dem erwarteten p-Äthoxychinon übereinstimmte, so verfiel ich nur zu leicht in den Irrtum, denselben für ein solches Chinon zu halten. In den kleinen Mengen des Körpers nämlich, welche zunächst nur erhalten wurden, war der Stickstoff bei der grofsen Flüchtigkeit des Körpers übersehen worden, indem im günstigsten Falle nur Reaktionen erhalten wurden, welche auf Spuren von Stickstoff, aus Verunreinigungen stammend, deuteten.

Der Körper sublimierte gegen 230°, während erst bei 250° ungefähr die rotbraunen Nadeln des Farbstoffes auftraten. Aufserdem schienen noch amorphe Farbstoffe vorhanden zu sein, welche schon bei 250° vollkommen verkohlten. Erst spätere Versuche lehrten, dafs der Schmelzpunkt des gelben Körpers bedeutend höher liege, und dafs nur der unreine — gleichwohl schon scharfe Elementaranalysen gebende — Körper einen oft scheinbar ziemlich konstanten, nahezu um 40° niedrigeren Schmelzpunkt wie der reine, zeigte.

Da nun die Entstehung des zugehörigen Chinons ganz meinen ersten Erwartungen entsprach, so glaubte ich, vorläufig über den Oxydationsprozefs für meinen damaligen Zweck genügend unterrichtet zu sein, indem ich die erwähnte rote Farbenreaktion auf die Bildung kleiner Mengen von Farbstoffen schob.

I. Rotbrauner Farbstoff.

Nach der neueren Mitteilung von Seidel[1] über das Triphendioxazin, Oxydationsprodukt des Orthoamidophenols, wurde, da gewisse Eigenschaften des krystallisierten braunen Farbstoffes vermuten liefsen, einen zu derselben Reihe gehörigen Körper gefunden zu haben, versucht, denselben vermittelst anderer Oxydationsmittel in gröfserem Mafsstabe darzustellen. Um ein ganz zuverlässiges Präparat zu erhalten, wurde das zu Gebote stehende p-Amidophenetol mehrfach aus dem Paraffinbade im Wasserstoffstrome rektifiziert, bis ein vollständig farb- und geruchloses, konstant siedendes Präparat erhalten wurde.

Das spez. Gewicht des reinen Körpers ist 1,0613 bei 15° und der Siedepunkt 254,2° bis 254,7° (korr.) bei 760 mm Druck. Über diesen Siedepunkt finden sich, nebenbei bemerkt, verschiedene Angaben. Liebermann und Kostanecki gaben 253° an,[2] während von anderer

[1] Ber. d. d. Chem. Ges., Jahrg. XXIII, S. 182.
[2] Ber. d. d. Chem. Ges. XVII (1884).

Seite[1] 242,5° notiert wird. Die letzte Angabe erlangt nur eine Erklärung, wenn man den Siedepunkt, wie bei leichtsiedenden Substanzen üblich, in kurzhalsigem Siedekölbchen bestimmt. Die wirkliche Temperatur des Dampfes jedoch, in langhalsigem Siedekolben bei Anwendung eines abgekürzten Thermometers gemessen, entspricht genau der obigen Angabe.

Da sich das erhaltene farblose p-Amidophenetol äufserst leicht, auch in ganz gefüllten, noch warm geschlossenen Gefäfsen, braun färbte, so versuchte ich, bei der offenbar leichten Oxydierbarkeit desselben durch den Sauerstoff der Luft, die Oxydation lediglich durch letzteren zu bewirken. Dies konnte unbedenklich ohne Entfernung der Kohlensäure geschehen, da das Phenetol kein kohlensaures Salz zu bilden vermag.

62,0 g p-Amidophenetol, in 65,4 g Salzsäure (26 proz.) und ca. 300,0 ccm Wasser gelöst, wurden zu diesem Zwecke zwei Tage lang der Wirkung eines lebhaften Luftstromes bei 95° am Rückfluſskühler ausgesetzt. Die anfangs schwach gelbliche Flüssigkeit färbte sich dabei tief rotbraun unter allmählicher Abscheidung eines schwärzlich-braunen Pulvers, dessen Menge jedoch im trockenen Zustande nur etwa 2,0 g betrug. Dieses Pulver war zum Teil in braunroten Nadeln unzersetzt sublimierbar, welche sich, wie das Rohprodukt selbst, in konzentrierten Mineralsäuren mit tiefblauer, wochenlang beständiger Farbe lösten.

Da jedoch trotz der langen Einwirkung der Luft die gröfste Menge des Phenetols noch unverändert in der Oxydationsflüssigkeit vorhanden war, so wurde die weitere Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd versucht. Zu dem Filtrat vom ausgeschiedenen Farbstoff wurden daher zunächst 500,0 g 3 proz. Wasserstoffsuperoxyds gefügt und die Mischung bis 100° erhitzt. Es schied sich dabei eine bedeutendere Menge von Farbstoff nach zweitägigem Stehen aus, mehr noch beim Eindampfen bis auf etwa 150 ccm und abermaligem Eindampfen dieses Restes nach weiterem Zusatz von 250,0 g Wasserstoffsuperoxyd. Im ganzen wurden 54,0 g Rohprodukt erhalten. Bei Sublimationsversuchen zeigte sich, dafs die heller gefärbten, bei 100° nicht erweichenden Produkte reichlichere, wenn auch relativ äufserst geringe Mengen des Farbstoffes lieferten als die dunkler gefärbten Oxydationsmassen, während dabei der gröfste Teil zugleich mit den amorphen Stoffen verkohlte. Der rotbraune Farbstoff sublimierte, ohne vorher zu schmelzen, bei 250° bis 257°.

---

[1] Pharm. Centralh. 1890 No. 6, S. 66.

Die erhaltenen Krystalle waren durch vereinzelte Tafeln des gelben, schon früher beobachteten Körpers verunreinigt. Da nun die erhaltenen Mengen des sublimierten Farbstoffes für eine Untersuchung durchaus unzureichend waren, durch Oxydation mit einem gröfseren Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd aber kein für die Sublimation geeigneteres Rohprodukt erzielt werden konnte, so wurde versucht, das zuerst erhaltene Rohprodukt durch Lösungsmittel zu reinigen.

Bei Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd entstanden immer harzige, unter 100° pflasterartig erweichende, in der Kälte spröde Massen, ganz ähnlich den Rückständen von der Phenetoldestillation, welche zum Unterschiede von den farbstoffreicheren Oxydationsprodukten mit Schwefelsäure eine sehr wenig intensive violette Reaktion gaben. Durch zahlreiche Versuche zeigte sich, dafs die rein blaue, sehr beständige Färbung mit Schwefelsäure ein gutes Merkmal für die annähernde Reinheit des gesuchten Farbstoffes sei. Weniger reine Produkte lieferten zwar rein blaue schwefelsaure Lösungen, die sich indes an der Luft bald entfärbten. Die tiefblauen Lösungen des reineren Farbstoffes wurden auf Wasserzusatz gelbrot, unter allmählicher Abscheidung des anscheinend unveränderten Körpers. Es wurde daher der Versuch gemacht, durch Lösung reinerer Präparate in konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser ein für die Sublimation geeigneteres Produkt zu erzielen, jedoch mit negativem Erfolge. Unter diesen Umständen wurde die Sublimation zunächst aufgegeben und die Reinigung des Rohproduktes durch andere Lösungsmittel versucht. Chloroform löste alles am leichtesten, Benzol, Toluol, Xylol am schwersten die amorphen Produkte. Am geeignetsten zur Trennung der Körper erwies sich Xylol.

Nachdem jedoch auch letzteres Lösungsmittel nicht recht zum Ziele führte, versuchte ich, die Lösungen in Chloroform durch allmählichen Xylolzusatz zu reinigen. Es fielen dabei zunächst nur amorphe Produkte aus, schliefslich aber bei einem Zusatz von 10 Teilen Xylol auf 1 Teil Chloroform ein schon ziemlich reines, lockeres, hellbraunes, krystallinisches Pulver, geeignet zur Sublimation.

Da indes auch auf diesem an und für sich brauchbaren Wege die Ausbeute eine zu geringe war, wurde versucht, auf andere Weise ein von amorphen Stoffen und Chinon möglichst freies Rohprodukt zu erlangen. Es war augenscheinlich, dafs der in höheren Temperaturen leicht verkohlende amorphe Stoff bei der Sublimation die krystallisierte Substanz schmelzend und bald verkohlend umschlofs und so die Aus-

beuten auf ein Minimum beschränkt wurden. Auch durch Mischen der Sublimationsmassen mit Quarzsand oder Eisenpulver liefs sich dieser Übelstand nicht beseitigen.

Ich hoffte nun zunächst, aus Rückständen von der Phenetoldestillation, die den schwärzeren Oxydationsmassen in ihrem Verhalten nicht unähnlich sahen, ein ausgiebigeres und billigeres Material für die Reindarstellung des Farbstoffes mittels Chloroform und Xylol zu gewinnen. Durch die Güte des Herrn Dr. Scholvien zu Grünau, Filialfabrik von J. D. Riedel, wurden mir gröfsere Posten dieses Materials zur Verfügung gestellt. Es waren dies Massen, aus denen sich durch Auskochen mit Salzsäure kein Phenetol mehr gewinnen liefs, mit Salzen verunreinigte Oxydationsprodukte des Phenetols. Dieselben wurden durch Auflösen in Äther — rubinrote Lösung — Abdestillieren und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser von Salzen befreit und ähnlich wie oben weiterbehandelt. Dabei ergab sich jedoch, dafs diese Massen vorwiegend höhere amorphe Oxydationsprodukte enthielten neben ganz verschwindenden Mengen des krystallisierten Farbstoffes. Auch aus grofsen Mengen von Material liefs sich eine entsprechende Ausbeute nicht erzielen.

Nach vorstehenden, wenig ermutigenden Resultaten wurde die Oxydation mit Kaliumdichromat in schwach saurer Lösung versucht, unter der Annahme, dafs sich ein dem Triphendioxazin analoger Körper bilde, etwa nach der Gleichung:

$$\underset{411}{3C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl} + \underset{295}{K_2Cr_2O_7} + 6HCl = C_{18}H_7(OC_2H_5)_3N_2O_2 + Cr_2Cl_6 + 2KCl + 8H_2O + NH_4Cl.$$

Nach Mafsgabe letzter Gleichung wurde eine Lösung von 41,1 g p-Amidophenetol mit 131,5 g Salzsäure von 25 Proz. zu ungefähr 600 ccm verdünnt und bei 10^0 bis 15^0 in eine Lösung von 29,5 g Kaliumdichromat zu 800 ccm Wasser eingegossen. Es resultierte eine tiefpurpurrote Flüssigkeit, aus der sich gleichzeitig eine kantharidengrüne, glänzende, krystallinische Masse ausschied — etwa 30,0 g. Dieselbe löst sich bis auf Spuren in Alkohol mit tiefblauer, schwerer in Äther mit roter Farbe. Nach dem raschen Abwaschen mit Äther zeigte die Masse noch feucht einen schön grünen Glanz, der jedoch bald, ebenso wie der Salzsäuregehalt, selbst bei vorsichtigem Trocknen, ganz verschwand. Aufser der anfangs vielleicht vorhandenen Chlor-

verbindung des Farbstoffes bestand diese Masse jedenfalls quantitativ aus einer Chromverbindung des Farbstoffes.

Die Analyse ergab 19,2 Proz. Chromoxyd in der bei 100° getrockneten Masse. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab der Körper dieselbe tiefblaue Lösung wie auch der reine Farbstoff. Während er sich anfangs mit tiefblauer Farbe in Alkohol löste, war die Farbe der Lösung des getrockneten Körpers eine bräunlich-rote. Durch Kohlensäure konnte das Chrom aus einer solchen mit etwas Wasser verdünnten Lösung nicht ausgefällt werden. Beim Erhitzen zerlegte sich die Verbindung nicht, es konnte daher auch durch Sublimation nicht der Farbstoff vom Chromoxyd getrennt werden. Dagegen beim Erhitzen mit metallischem Natrium entwickelten sich reichlich die roten Dämpfe des Farbstoffes. Mit Platinchlorid entstand in der Lösung des Körpers ein aus hexagonalen Krystallen bestehender, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht konstant bleibender Niederschlag.

Um einen ungefähren Anhalt für den Kohlenstoffgehalt der etwaigen reinen Verbindung zu bekommen, wurde eine Verbrennung vorgenommen.

0,3302 g lieferten 0,1684 g Wasser und 0,6662 g Kohlensäure.

$$\left.\begin{array}{l} H = 7{,}02 \text{ Proz.} \\ C = 68{,}10 \quad \text{„} \end{array}\right\} \text{ nach Abzug von 19,2 Proz. } Cr_2O_3.$$

Da sich weder aus der Chromverbindung, noch, wie weitere Versuche zeigten, aus der restierenden Oxydationsflüssigkeit nach mannigfachen Methoden ein zur Sublimation geeignetes Präparat erzielen liefs, so griff ich zurück zur Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, aber mit geringerem Salzsäurezusatz. Indessen behielt ich die Chromverbindung als geeignet, um Aufschlufs über die Natur des Stoffes zu geben, im Auge.

Da die bei der Oxydation freiwerdende Salzsäure vielleicht fördernd auf eine weitergehende Oxydation wirkte, so wurde versucht, nur so viel Säure zuzusetzen, als schliefslich zur Bindung des freiwerdenden Ammoniaks nötig gewesen wäre:

$$\underset{411}{3C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2} + \underset{201}{6H_2O_2} + HCl = C_{18}H_7(OC_2H_5)_3N_2O_2 + NH_4Cl + 10H_2O.$$

41,1 g p-Amidophenetol wurden daher mit 14,6 g Salzsäure (25 proz.) und 700,0 g Wasserstoffsuperoxyd (3 proz.) im Wasserbad unter beständigem Umrühren bis auf ein Fünftel eingedampft, wobei sich zunächst bei fortschreitender Oxydation das Phenetol löste, später aber Oxydations-

produkte harzartig sich ausschieden. Nochmalige Zugabe von 100 g Wasserstoffsuperoxyd und erneutes Eindampfen ergab einen in der Wärme pflasterartig weichen, in der Kälte spröden Niederschlag. Bei versuchter Sublimation blähte sich derselbe stark auf und gab keine Spur sublimierenden Farbstoffes.

Da aus diesen Versuchen hervorging, dafs eine zu geringe Säuremenge die weitergehende Oxydation befördere, so wurde bei den weiteren Arbeiten die flüchtige Salzsäure durch Schwefelsäure ersetzt und die Oxydation des p-Amidophenetolsulfats in stark sauerer Lösung vorgenommen.

41,1 Amidophenetol wurden mit 83,0 konzentrierter Schwefelsäure und 500,0 ccm Wasser heifs gelöst und mit 680,0 g 3proz. Wasserstoffsuperoxyds auf 100° erhitzt. Die Flüssigkeit nahm einen rein braunroten, ziemlich rasch auftretenden Farbenton an und schied bei längerem Stehen auch kleine Mengen krystallinischen Farbstoffes aus. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte, wobei schliefslich etwas unverändertes Amidophenetolsulfat auskrystallisierte, wurde die Flüssigkeit weiter eingedampft. Hierbei zeigte sich, wie auch beim ersten Erwärmen, der Rand der Schale sofort tiefblau gefärbt. Diese Färbung trat sofort wieder ein, wenn, nach dem Wegspülen derselben mit der heifsen Flüssigkeit, die Säure am Rande der Schale wieder konzentriert genug wurde, um diese schon früher erwähnte Reaktion des Farbstoffes hervorzurufen. Nach Eindampfen bis auf 450,0 g wurde die Flüssigkeit in der Kälte nahezu mit Natronlauge neutralisiert und der abgeschiedene Farbstoff abfiltriert. Da die Mutterlauge noch den gröfsten Teil des Amidophenetols unverändert enthielt, so wurde dieselbe von neuem eingedampft und nach Entfernung des auskrystallisierten Natriumsulfats mit erneutem Zusatz von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd so lange im Wasserbade erhitzt, bis der Schaleninhalt in einen bräunlichen, gleichmäfsigen Brei verwandelt war. Amidophenetol fehlte. Der ausgeschiedene Farbstoff wurde nun von der stark ammonhaltigen Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mehrfach mit kochendem Wasser behandelt, bis das Filtrat nur noch schwach rötlich-gelb gefärbt war und keine Schwefelsäure mehr enthielt.

Zu erwähnen ist noch, dafs die Oxydationsflüssigkeit gegen Ende des Eindampfens oft infolge starker Kohlensäureentwickelung aufschäumte unter gleichzeitig auftretendem Geruch nach Chinon.

Der Farbstoff stellte nach dem Trocknen ein sehr leichtes, lockeres, hellzimtbraunes Pulver dar, mit der erst erhaltenen Menge insgesamt

19,0 g betragend. Aus der Mutterlauge konnte durch genaue Neutralisation noch etwa 0,5 g anscheinend weniger reinen Farbstoffes gewonnen werden.

Es wurde nun zunächst die Sublimation des erhaltenen Farbstoffes versucht. Zu diesem Behufe wurden 7,0 g davon auf einem schmiedeeisernen Teller möglichst dünn ausgebreitet und letzterer mit einer durch einen Asbestring von ihm getrennten Thonplatte bedeckt. Beim Erhitzen des Ganzen im Sandbade zeigte sich zunächst gegen 200° ein kaum bemerkbarer gelber Anflug, bei 250° indessen begann die eigentliche Sublimation. Auf solche Weise konnten jedoch nur geringe Mengen, etwa 0,2 g, des Farbstoffes in Gestalt sehr leichter zimtbrauner, wollig verfilzter Nadeln erhalten werden.

Obwohl überall da, wo der Farbstoff ganz dünn ausgebreitet war, sich die Masse desselben vollständig, ohne die geringste Verkohlung zu zeigen, zu feinen Nädelchen umlagerte, konnten letztere doch bei etwas höherer Temperatur trotz des geringen Abstandes des Thondeckels (1,0 cm) nicht zum vollständigen Sublimieren gebracht werden, indem bald Verkohlung der Masse eintrat.

Wie der Augenschein lehrte, war also der krystallinische Farbstoff schon ziemlich rein, und wurde daher von weiteren Sublimationsversuchen bei der ungünstigen Ausbeute Abstand genommen. Der sublimierte Körper zeigte vollkommen die gleichen Reaktionen wie der pulverförmige Farbstoff. Er bildete leichte, etwas irisierende, bis 3 cm lange, sehr dünne Nadeln. Als Norm für die Reinheit weiterer Präparate wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,1592 g des Körpers gaben nach der Dumas'schen Methode 8,90 ccm feuchten Stickstoffs bei 13° und 766 mm Druck. N = 6,66 Proz.

Dem gegenüber lieferte der krystallinische Körper aus:

I. 0,5758 g 32,50 ccm feuchten Stickstoffs bei 14° und 758 mm Druck;
II. 0,2574 g 14,60 ccm feuchten Stickstoffs bei 15° und 758 mm Druck;
III. bei einer Kohlenwasserstoffbestimmung, aus 0,2500 g 0,1320 g H_2O und 0,6432 CO_2.

Daraus berechnet sich:

	I.	II.	III.
C	—	—	70,16 Proz.
H	—	—	5,86 „
N	6,62	6,63	—

Diese Zahlen würden zu der Formel $C_{25}H_{25}N_2O_4$, mit der Annahme, dafs mindestens zwei Stickstoffatome in der Molekel des Körpers vor-

handen seien, führen, wie auch aus den Reaktionen nicht anders zu erwarten war. C_{25} war jedoch nicht wahrscheinlich, da drei äthylierte Phenolkerne C_{24} verlangen. Ich nahm daher vorläufig die Formel $C_{24}H_{24}N_2O_5$ an, das Mehr an Kohlenstoff und Wasserstoff in der Analyse für den Sauerstoff berechnend.

Bevor versucht wurde, diesen Körper in gröfserer Reinheit darzustellen, führte ich eine Bestimmung der Äthoxylgruppen aus, für welchen Zweck der Körper jedenfalls schon genügend rein war.

1,121 g des Körpers gaben nach einer der Zeisel'schen entsprechenden Methode 1,847 g Jodsilber, entsprechend 2,94 Äthoxylgruppen auf die zu 420 angenommene Molekel des Körpers; demnach waren 3 Äthoxylgruppen vorhanden. Das bei dem Prozefs abgespaltene Jodäthyl wurde durch seinen Siedepunkt (72°) identifiziert.

Der bei einem entsprechend in gröfserem Mafsstabe ausgeführten Versuche im Kolben zurückbleibende Körper hätte, da der Farbstoff an sich einer Reduktion nicht leicht unterworfen war, wohl die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_5$ haben können.

Die Masse im Kolben wurde mit warmem Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab sie die blaue Reaktion wie der Farbstoff selbst. Jod war darin vorhanden. Nach den sonstigen Eigenschaften schien kein einheitliches Produkt vorzuliegen, doch wurde trotzdem zur Kontrollierung der Wasserstoffabnahme eine Verbrennung vorgenommen. Daraus ergab sich, dafs der Körper doppelt so viel Wasserstoff verloren hatte, als er nach Berechnung durch den Verlust der Äthylgruppen hätte verlieren müssen. Dies hatte seinen Grund in der teilweisen Jodierung, wodurch auch der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt sehr bedeutend vermindert war.

Nachdem diese Analysen gelehrt hatten, dafs nach der in Aussicht genommenen Oxydationsmethode ein einheitlicher Körper entstand, so wurde eine gröfsere Menge p-Amidophenetol in Arbeit genommen. 134 g Phenetol lieferten dabei 57,0 g Farbstoff. Das Neutralisieren mit Natronlauge wurde natürlich nun fallen gelassen und direkt mit Wasserstoffsuperoxyd eingedampft, bis die Kohlensäureentwickelung am Schlufs des Prozesses nachliefs und ein gleichförmiger Brei von Farbstoff entstanden war. Von amorphen und harzartigen Produkten war bei dieser Oxydationsweise nichts mehr zu merken und daher nur das nirgends an den Gefäfswandungen anhaftende, in der Flüssigkeit suspendierte Pulver des Farbstoffs vorhanden. Letzteres wurde mehrfach mit gröfseren

Mengen Wasser ausgekocht und stets sorgfältig abgesaugt, schliefslich dann noch zweimal mit 300 g Alkohol bei 60° behandelt.

Verbrennungen des so gereinigten krystallinischen Körpers ergaben:
I. aus 0,3282 g 0,1556 g H_2O und 0,8310 g CO_2,
II. aus 0,3096 g 0,1612 g H_2O und 0,7845 g CO_2,
III. aus 0,1748 g 0,0846 g H_2O und 0,4422 g CO_2,
ferner zwei weitere Stickstoffbestimmungen:
I. aus 0,5579 g 32,10 ccm feuchten Stickstoffs bei 20° und 764 mm Druck,
II. aus 0,6334 g 37,30 ccm feuchten Stickstoffs bei 16° und 766 mm Druck.

Daraus berechnet sich:

	I.	II.	III.	$C_{24}H_{22}N_2O_5$ verlangt:
C	69,06	69,10	68,99	68,89 Proz.
H	5,27	5,79	5,41	5,26 „
N	6,62	6,72	—	6,69 „

Die Kohlenwasserstoffbestimmungen wurden mit Benutzung von Kupferoxyd im beiderseits offenen Rohre, zuletzt im Strome reinen Sauerstoffs, ausgeführt. (Ebenso alle folgenden Bestimmungen.)

Zu den Stickstoffbestimmungen (nach Dumas) möchte ich bemerken, dafs ich das oft erhaltene Mehr von $^1/_4$ bis $^1/_3$ Proz. nicht mehr beobachte, nachdem ich den Kohlensäurestrom vor und nach der Verbrennung mindestens eine halbe Stunde durchleite. Die Entwickelung der Kohlensäure geschah in besonderem Rohr, gefüllt mit trockenem Mononatriumkarbonat. Auf letztere Weise erhielt ich meist nur $^1/_{10}$ Proz. mehr, da trotz der angegebenen Vorsicht es nicht zu gelingen scheint, die Luft aus dem Kupferoxydrohr vollständig zu verdrängen. Obschon obige Resultate besser für die angenommene Formel stimmen, so ist dies doch nur scheinbar der Fall, da der Körper äufserst schwer verbrennlich ist und der zurückbleibende Kohlenstoff im Kupferoxydpulver stickstoffhaltige Substanz einschliefst. Aus diesem Grunde wohl entwickelte sich die letzte Spur des Stickstoffes stets sehr schwierig — nach einer Unterbrechung — erst bei hoher Temperatur.

Höhere Prozentzahlen für den Stickstoff wurden übrigens bei zwei Bestimmungen erhalten, welche mit dem nur einmal mit Wasser ausgekochten Körper ausgeführt wurden, nämlich 6,93 und 7,10 Proz. Es lag daher die Vermutung nahe, dafs die rötlich-gelben Waschwässer des Körpers noch einen Körper von höherem Stickstoffgehalt als der Farbstoff enthielten, was sich auch später bestätigte.

Die Analysen führten zu der Formel $C_{24}H_{22}N_2O_5$ oder, wie die Abspaltung der Oxäthylgruppen lehrte: $C_{18}H_7(OC_2H_5)_3N_2O_2$.

Der Farbstoff bildet ein äufserst leichtes, in reinstem Zustande zimtbraunes, krystallinisches Pulver. Durch Sublimation, bei der er

zum grofsen Teile verkohlt, verdichtet sich sein roter Dampf zu schönen, irisierenden Nädelchen von zimtbrauner Färbung. Er hat die Eigenschaften einer schwachen Base. Mit konzentrierten Mineralsäuren bildet er violette oder blaue Salze, die im Säureüberschufs mit intensiv blauer Färbung löslich sind. Schon durch geringen Wasserzusatz wird aus solchen Lösungen, sobald die Säuren eine gewisse Verdünnung erreicht haben, der Farbstoff unverändert abgeschieden. Salzsäure vom spez. Gewicht 1,185 vermag das Chlorhydrat noch in Lösung zu halten, während solche vom spez. Gewicht 1,125 dies schon nicht mehr thut.

Die blaue Färbung der sauren Lösungen ist eine so intensive, dafs eine Lösung von 1 mg des Körpers in 1000 ccm konzentrierter Schwefelsäure noch deutlich himmelblau erscheint.

Die Farbstoffbase löst sich schwer in Alkohol (etwa 1 : 900 Teile), etwas leichter in Xylol, Benzol, Anilin, Chloroform, am leichtesten in Essigsäure, woraus Krystalle erhalten werden können, und in Pyridin. Fast unlöslich ist sie in Wasser und Äther. Gegen Alkalien ist sie nicht gerade sehr beständig, wohl aber gegen Säuren. Die blaue schwefelsaure Lösung hielt sich ein Jahr lang unverändert, sobald der Körper ganz rein, namentlich frei von Chinon war. Von Reduktionsmitteln wird der Farbstoff, ebenso wie von Oxydationsmitteln, nur langsam angegriffen; am kräftigsten und schnellsten wirkt Phenylhydrazin.

Säurechloride wie auch Säureanhydride wirken unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht auf den Farbstoff ein, ein Beweis für die tertiäre Bindungsweise der beiden Stickstoffatome. Mit Platinchlorid liefert die Base eine leicht zersetzliche Doppelverbindung.

Acetylverbindung des Farbstoffes.

Obwohl der Körper selbst beim zwölfstündigen Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler unverändert blieb, so wurde dennoch versucht, ob nicht bei hohem Druck und hoher Temperatur eine Acetylierung einträte. Nachdem dieselbe im Einschmelzrohre bei 180° geglückt war,[1] schien es interessant, zu erfahren, bei welchem Druck diese Reaktion vor sich ginge, um dadurch einen unzweideutigen Beleg für die Bindung der Stickstoffatome und zugleich sonst Anhaltepunkte für die Konstitution des Körpers zu gewinnen.

[1] Beim Öffnen des Rohres trat Geruch nach Essigäther auf.

5,0 g des Körpers wurden zu diesem Zwecke mit 50,0 g Essigsäureanhydrid im Autoklav zuerst auf 180 bis 190° erhitzt, indem mit Xyloldampf eine Spannung von 3 bis 4 Atmosphären Druck durch 3 Stunden bewirkt wurde. Keine Veränderung des Körpers. Ebensowenig bei 6 bis 8 Atmosphären Druck und 240°.

Andere Resultate wurden jedoch erzielt bei fünfstündigem Erhitzen auf 220 bis 225° bei einem Druck von 10 bis 17 Atmosphären (Petroläther als Spannungsmittel). Nach zweistündiger Einwirkung stieg der Druck plötzlich von $10^1/_2$ Atmosphären auf 14 Atmosphären bei gleichbleibender Temperatur, und dann fortdauernd bis 17 Atmosphären. Bei momentanem Heben des Ventils war der Geruch nach Äthylacetat deutlich bemerkbar. Das Reaktionsprodukt war undeutlich krystallinisch. Nur wenige gelbliche Nädelchen konnten deutlich erkannt werden. Mit Schwefelsäure war durchaus keine blaue Reaktion mehr zu erhalten, sondern nur eine braungelbe Lösung. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150° wurde reichlich Essigsäure abgespalten, und gab das nach der Verdünnung mit Wasser ausfallende Pulver bei sehr vorsichtiger Ausführung der Spaltung wieder deutlich die dem Farbstoff eigentümliche Blaufärbung mit Schwefelsäure.

In konzentrierter Essigsäure war die Acetylverbindung leichter löslich wie der Farbstoff selbst. Mit alkoholischer Kalilauge konnte die Essigsäure erst durch stundenlanges Kochen wieder abgespalten werden. Die durch kurzes Kochen mit gemessener alkoholischer Normalkalilauge ausgeführten Titrationen erwiesen den Körper so gut wie unverändert, so dafs die Essigsäure nach dem Kochen noch mit konzentrierter Schwefelsäure abgespalten werden konnte.

Obwohl nach dem mikroskopischen Bilde nicht angenommen werden konnte, ein ganz vollkommen einheitliches Produkt erlangt zu haben, wurde doch eine Verbrennung des bei 125° getrockneten Körpers vorgenommen.

I. 0,2770 g gaben 0,1265 g H_2O und 0,6892 g CO_2.

II. 0,6250 g gaben 25,80 ccm feuchten Stickstoffs bei 13° und 754 mm Druck.

Daraus berechnet sich:

C	67,85	Proz.
H	5,08	„
N	4,83	„

Nach diesen Resultaten waren offenbar, wie der niedrige Stickstoffgehalt des Körpers deutlich zeigte, nicht nur die drei Oxäthylgruppen

durch Acetyl ersetzt worden. Da der Körper kein ganz einheitlicher zu sein schien, war auf die Kohlenwasserstoffbestimmung kein grofses Gewicht zu legen. Obwohl verschiedene Möglichkeiten der Acetylierung ins Auge gefafst wurden, entsprach doch keine der gefundenen prozentischen Zusammensetzung. Immerhin bot der Stickstoffgehalt einigermafsen Anhalt für die Beurteilung der eingetretenen Acetylmenge, indem sich daraus fünf Acetylgruppen berechneten. Es wären hiernach nicht nur die drei Oxäthylgruppen gegen Acetyl ausgetauscht, sondern auch noch zwei Säurereste an die beiden Stickstoffatome angelagert worden.

Möglich war letzteres in der Weise, dafs zuerst unter direkter Essigsäureanlagerung[1] an die beiden Stickstoffatome ein Salz gebildet wurde und dieses dann in das Acetylderivat des Farbstoffes überging. Vielleicht lag auch ein Gemenge einer Pentacetyl- und Triacetylverbindung vor. Es wurde indes als unfruchtbar aufgegeben, diese Verhältnisse weiter zu untersuchen, da der Hauptwert nur darauf zu legen war, dafs überhaupt ein Acetylderivat unter so eigentümlichen Verhältnissen entstand.

Mit Benzoesäureanhydrid konnte, indes auch nur bei hoher Temperatur und hohem Druck, ein dem Acetylderivat sich vollkommen analog verhaltendes Produkt erzielt werden. Scharf bestimmen liefs sich dasselbe jedoch ebenfalls nicht. Es bildete schwärzlich-violette, krystallinische Massen, welche in allen Lösungsmitteln sehr schwer, am leichtesten noch in Chloroform löslich waren, woraus bei vorsichtigem Verdunsten Krystalle erhalten werden konnten.

Platinverbindung des Farbstoffes.

Mit Platinchlorid gab die salzsaure alkoholische Lösung des Farbstoffes einen aus hexagonalen Täfelchen bestehenden Niederschlag. Zum gröfsten Teil blieb jedoch hierbei das Platindoppelsalz im Alkohol gelöst. Es wurde daher zur Darstellung desselben eine mit überschüssigem Platinchlorid und Salzsäure versetzte Lösung von 1,05 g der Base bis zu einem Alkoholgehalt von 30 Proz. unter allmählichem Wasserzusatz abgedampft und alsdann der nach dem Erkalten ausgeschiedene Niederschlag gesammelt. Derselbe war nur undeutlich krystallinisch und hatte nicht das Aussehen einer reinen Verbindung. Der Platingehalt betrug nur 4,89 Proz. Die Platinverbindung war demnach jedenfalls durch Wasser leicht zersetzlich.

[1] Das zuletzt angewandte Essigsäureanhydrid enthielt 5 Proz. Essigsäure.

Bei einem weiteren Versuche wurde der Alkohol unter nur geringem Wasserzusatz verdunstet. Zunächst resultierte wieder eine kleine Menge einer platinarmen Verbindung (5,62 Proz. Platin). Bei weiterem Eindampfen der alkoholischen Lösung aber schieden sich beim Erkalten bräunliche Blättchen aus, welche wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nur scharf abgesaugt und bei 100° getrocknet wurden.

Zwei Platinbestimmungen ergaben:

I. 0,201 g = 0,0519 Pt = 25,82 Proz.
II. 0,158 g = 0,0397 Pt = 25,13 „

Für $C_{24}H_{22}N_2O_5 . 2HCl + PtCl_4$ berechnen sich 23,53 Proz. Platin.

Es wurde obige Formel für das Platinsalz angenommen, obschon der Platingehalt wegen der Umöglichkeit des Auswaschens etwas zu hoch ausfiel.

In Schwefelsäure löste sich die Platinverbindung mit derselben indigblauen Färbung wie die freie Base.

Leukoverbindung des Farbstoffes.

Die oben beschriebenen Derivate des Farbstoffes sowie auch das sich analog verhaltende Triphendioxazin liefsen vermuten, dafs der Farbstoff an der Stelle der beiden Stickstoffatome reduzierbar sein würde. Obwohl Reduktionsmittel nur langsam einwirkten, ging doch die Reduktion mit Phenylhydrazin in Xylollösung unter stürmischer Stickstoffentwicklung glatt von statten.

Es kam zunächst darauf an, den bei diesem Prozefs entwickelten Stickstoff genau zu messen, da er dem eingetretenen Wasserstoff an Volum gleich sein mufste. Um solches experimentell durchzuführen, wurden 0,6025 g des Körpers in 65,0 g Xylol und 10,0 g Phenylhydrazin fein verteilt, in ein Kölbchen gegeben, welches mit dreifach durchbohrtem Kork, Thermometer, einem bis zum Boden des Kölbchens reichenden Rohr und einem kurzen Gasableitungsrohr versehen war. Mit aus reinem Bikarbonat entwickelter, vollkommen von Wasser und Luft befreiter Kohlensäure wurde hierauf zunächst die Luft aus dem im Paraffinbade stehenden Kölbchen vollkommen verdrängt, wobei die Temperatur unter Abscheidung einer weifsen Hydrazinverbindung nur unbedeutend durch die Temperatur der durchgehenden Kohlensäure (17 bis 23°) stieg. Nach Verbindung mit einem Nitrometer wurde alsdann das Kölbchen vorsichtig erhitzt. Bei 50° zerlegte sich die weifse Hydrazinverbindung wieder unter lebhafter Kohlensäure-

entwickelung, und bei 95° begann die Stickstoffentwickelung. Nachdem die Temperatur längere Zeit auf 115° gehalten war — bei fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure — vermehrte sich das Stickstoffvolum nicht mehr.

0,6025 g gaben auf solche Weise 36,00 ccm feuchten Stickstoffs bei 17° und 754 mm Druck.

Dies sind 0,0414425 g Stickstoff, entsprechend 0,0029602 g Wasserstoff. Mithin waren 0,491 Proz. Wasserstoff angelagert worden, während die Theorie für zwei Wasserstoffatome 0,479 Proz. verlangt.

Die entstandene Leukobase hatte also die Zusammensetzung:

$$C_{24}H_{24}N_2O_5.$$

Dieselbe krystallisiert in weifsen, mikroskopisch kleinen Nadeln, welche trotz aller Vorsichtsmafsregeln sich nicht in trockenem Zustande erhalten liefsen, da äufserst leicht der Farbstoff zurückgebildet wurde.

Um dennoch an der Hand dieser leicht zersetzlichen Verbindung einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der aufgestellten Formel der Base zu erhalten, wurde versucht, erstere direkt nach ihrer Darstellung in eine voraussichtlich haltbarere Acetylverbindung überzuführen.

Bei einem zweiten Reduktionsversuch zeigte sich jedoch, trotz Anwendung eines grofsen Überschusses von Phenylhydrazin, dafs sich die krystallisierte, noch feuchte Leukobase binnen weniger Minuten zimtbraun färbte, also durch den Sauerstoff der Luft wieder vollständig in den ursprünglichen Farbstoff übergeführt wurde. Da auch bei diesem Versuche das entwickelte Stickstoffvolum der Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen entsprach und durch die resultierende helle Lösung, sowie die sich ausscheidenden, sich schnell wieder oxydierenden Krystalle die Existenz der Leukobase bewiesen war, so wurde von weiteren Versuchen Abstand genommen. Ein Beleg für die leichte Zersetzlichkeit der Leukobase war auch der Umstand, dafs die Lösung derselben in Xylolphenylhydrazin tagelang in der Kälte Stickstoffbläschen entwickelte, indem sich ein Teil der Leukobase fortwährend oxydierte und dann von dem Hydrazin wieder reduziert wurde. Diese Sauerstoffübertragung ging so lange vor sich, bis schliefslich alles Phenylhydrazin zersetzt war, worauf sich dann der krystallisierte Farbstoff reichlich aus der Flüssigkeit abschied.

Chlorhydrat des Farbstoffs.

Der Farbstoff bildete mit konzentrierten Mineralsäuren, Schwefelsäure (von 50 Proz. an), Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure (von

35 Proz. an), Bromwasserstoffsäure, violette oder blaue Salze, im Überschufs der Säuren mit indigblauer Farbe löslich. Doch war bei der leichten Zersetzlichkeit dieser Verbindungen nicht zu hoffen, dieselben in trockenem Zustande isolieren zu können. Dennoch wurde der Versuch gemacht, durch Überleiten von sorgfältig getrocknetem Chlorwasserstoff über den fein zerteilten Farbstoff ein Chlorhydrat darzustellen. Dies führte indessen nur unvollkommen zum Ziele. Besser gelang die Darstellung durch Anreiben des Körpers mit der zwanzigfachen Menge Chlorwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,19, Absaugen und Trocknen im Exsiccator in einer Atmosphäre verdünnten Chlorwasserstoffs. Es resultierte so ein im durchfallenden Lichte violetter, im auffallenden schwärzlicher, schwach grünlich schimmernder, krystallinischer Körper.

0,263 g gebrauchten zur Neutralisation der mit Wasser abgespaltenen Säure 10,70 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, entsprechend 14,85 Proz. Chlorwasserstoff;

0,200 g ebenso 8,10 ccm $^1/_{10}$-Normallauge, entsprechend 14,78 Proz. Chlorwasserstoff.

Blieb der Körper längere Zeit trocken im Exsiccator liegen, so verlor er allmählich wieder Salzsäure, es berechneten sich dann in zwei Fällen 12,92 Proz. und 13,15 Proz. Säure. Vorsichtig auf Wasser gestreut, entwickelt der Körper sofort Salzsäurenebel, um beim Umschwenken augenblicklich den braunen Farbstoff abzuscheiden. Auch an feuchter Luft zersetzte er sich bald. Eingeschmolzen in Röhrchen hält sich die Verbindung lange Zeit. Bei dem Einschmelzen konnte beobachtet werden, wie sich ein kleines, der erhitzten Stelle nahe liegendes Teilchen in der Weise spaltete, dafs sich ein Ring von sublimiertem Farbstoff und etwas davon entfernt ein Ring von Chlorwasserstoffsäure, durch Spuren von Feuchtigkeit im Rohr zu mikroskopischen Tröpfchen verdichtet, bildete. Beim Erkalten verschwanden beide Ringe, indem sich die getrennten Bestandteile wieder vereinigten.

Der Salzsäuregehalt entsprach, wie erwartet, nach den obigen Analysen der Formel:

$$C_{24}H_{22}N_2O_5 \cdot 2HCl,$$

welche 14,87 Proz. Salzsäure verlangt. Somit war die Base als eine zweisäurige charakterisiert.

II. Weitere Oxydationsprodukte des p-Amidophenoläthyläthers.

Nach der Ermittelung der empirischen Formel der Base $C_{24}H_{22}N_2O_5$ war es von hohem Interesse, die Konstitution dieses Körpers klar zu

legen. Doch wurde diese Frage noch offen gelassen, da voraussichtlich die weiteren, bei demselben Oxydationsprozesse entstehenden Körper noch wichtige Anhaltspunkte für die Beantwortung liefern mufsten.

Dafs der Körper, wie anfangs angenommen wurde, ein Kondensationsprodukt aus p-Amidophenetol und p-Äthoxychinon (in stat. nasc.) sei, wofür die ermittelten Werte recht gut gepafst hätten, war durch die tertiäre Natur der Stickstoffatome ausgeschlossen. Es galt daher, auch die Körper, welche offenbar neben Chinon und der Base entstanden aufzufinden.

Aus der Menge des bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd abgespaltenen Ammoniaks ging zur Genüge hervor, dafs unter den Oxydationsprodukten sich noch solche mit bedeutend höherem Stickstoffgehalt als der Farbstoff befinden mufsten.

Die Mutterlaugen ergaben auch in der That beim Ausschütteln mit Äther und Verdunsten desselben einen gelb gefärbten, nach einiger Reinigung sublimierbaren Rückstand, welcher nach seinem Verhalten genau dem schon früher bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen Körper entsprach. Derselbe war mit Wasserdämpfen flüchtig und in Mineralsäuren mit scharlachroter Farbe löslich. Der Schmelzpunkt war vorläufig nicht zu ermitteln, jedoch lag er bedeutend höher als der des Chinon. Durch Umsublimieren der kleinen erhaltenen Menge konnte kein wesentlich reineres Präparat erzielt werden. So viel war jedoch gewifs, dafs dieser Körper sich bei der Oxydation mit Permanganat würde in gröfserer Menge erhalten lassen.

p-Azophenetol.

Zur Darstellung des gelben Körpers wurden daher 100,0 g p-Amidophenetol mit ungefähr 400,0 g Wasser übergossen und allmählich, unter guter Kühlung (15° bis 20°), 100,0 g zerriebenen Kaliumpermanganats eingetragen. Dabei wurde nur geringe Kohlensäureentwickelung und schwacher Chinongeruch bemerkt. Nach viertägigem Stehen war das ausgeschiedene Mangansuperoxyd von vielen gelben Krystallen durchsetzt, welche mit Säuren die erwähnte rote Reaktion gaben. Da der Körper in Wasser unlöslich war, so wurde die ganze ausgeschiedene Masse zuerst mit Wasser gewaschen und sodann getrocknet. Bei direkter Sublimation der Rohmasse entwickelten sich reichlich rein schwefelgelbe Dämpfe, die sich an den heifsesten Stellen der übergedeckten Glasgefäfse zu einer bräunlichen Flüssigkeit verdichteten. Beim Erkalten

erstarrte dieselbe rasch zu schönen, langen, goldgelben Nadeln. Es gelang ferner, diesen Körper aus den Sublimationsgefäßen mit wenig Chloroform zu sammeln und aus Alkohol umzukrystallisieren.

Die neue Verbindung bildete goldgelbe Blättchen, welche in Schwefelsäure granatrot, in Salzsäure blau, beim Kochen purpurrot löslich waren. Ein konstanter Schmelzpunkt war schwer zu erzielen, obwohl der Körper nur Spuren von Verunreinigungen enthalten konnte. Nach vielfachem Umsublimieren und Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt nach sorgfältigem Trocknen bei 159°. Dieser Befund hatte umsomehr Wahrscheinlichkeit, als genau derselbe schon früher scharf beobachtet worden war. Es schmolzen nämlich bei derselben Temperatur die schon früher bei der Oxydation mit Permanganat erhaltenen gelben Kryställchen. Dieselben hatten 9 Monate in dünner Schicht ausgebreitet gelegen, und war dabei die ihren Schmelzpunkt anfangs beeinflussende Verunreinigung — vielleicht Chinon — verloren gegangen.

Nachdem eine entsprechende Menge des Körpers rein erhalten war, wurden Elementaranalysen ausgeführt.

I. 0,2582 g Substanz lieferten
0,6714 g CO_2 und
0,1594 g H_2O.

II. 0,1179 g Substanz lieferten
0,3080 g CO_2 und
0,07335 g H_2O.

III. 0,3089 g lieferten 28,69 ccm feuchten Stickstoffs bei 16° und 752 mm Druck.

Daraus berechnet sich:

	I.	II.	III.	$C_{16}H_{18}N_2O_2$ verlangt:
C	70,92	71,24	—	71,11 Proz.
H	6,86	6,91	—	6,66 „
N	—	—	10,67	10,37 „

Nach diesen Resultaten und den sonstigen Eigenschaften des Körpers, Indifferenz, Sublimierbarkeit, Farbe, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallform, konnte es keinem Zweifel unterliegen, dafs der Körper p-Azophenetol sei. In Beilstein's Handbuch der Chemie finden sich für diese Verbindung die Schmelzpunkte 157 und 160°. Sowohl an den aus p-Amidophenetol dargestellten Präparaten, wie den durch Reduktion von p-Nitrophenetol gewonnenen, die sich übrigens ebenso schwer reinigen liefsen, beobachtete ich den Schmelzpunkt 159° (unkorr.).

Nach der in Beilstein's Handbuch angegebenen Darstellungsmethode erhält man keineswegs direkt reines p-Azophenetol. Auch hierbei zeigt sich die Schwierigkeit, ein scharf schmelzendes Präparat zu erhalten. Präparate, welche von der Reinheit waren, dafs sie obige Analysenresultate gaben, zeigten noch einen Schmelzpunkt von 147 bis 150°. Diese Erscheinung wird bei dem synthetisch aus der Nitroverbindung gewonnenen Körper durch eine Verunreinigung mit p-Azooxyphenetol oder auch p-Hydrazophenetol, welche beide bedeutend niedriger schmelzen, bedingt. Bei dem aus p-Amidophenetol gewonnenen Azokörper jedoch hatte der anfangs niedrigere Schmelzpunkt wohl seinen Grund in einem Gehalte an Chinon, was einerseits daraus hervorging, dafs die lange in dünner Schicht aufbewahrten Krystallanflüge der Sublimationsgefäfse, welche anfangs schon bei 130° erweichten, später den richtigen Schmelzpunkt zeigten, andererseits aber auch daraus, dafs oft schon in der Nähe des Schmelzpunktes des Chinons eine kleine Veränderung stark verunreinigter Präparate sichtbar wurde. Dies war besonders dann der Fall, wenn bei der Darstellung die Temperatur nicht niedrig gehalten worden war.

Die in den Lehrbüchern über das p-Azophenetol sich findenden Angaben fand ich bestätigt. Ein Versuch, dasselbe aus der Oxydationsmasse, dem Gemisch mit Manganoxyd, durch Destillation zu gewinnen, mifslang. Der Körper ist zwar leicht sublimierbar, läfst sich indefs nicht unzersetzt destillieren. Wohl aber gelang es, diesen Körper aus der erwähnten Masse durch Destillation mit gespannten Wasserdämpfen, wenn auch langsam, zu gewinnen.

In Schwefelsäure ist das p-Azophenetol mit granatroter, in kalter konzentrierter Salzsäure mit blauvioletter, beim Kochen purpurroter Farbe löslich. Von Schwefligsäureanhydrid wird seine alkoholische Lösung nicht verändert.

Ich halte das p-Azophenetol für denjenigen Körper, welcher die ersten Phenacetinsorten des Handels rosa bis graurötlich färbte.

Auch die Identitätsreaktion des Phenacetins bezw. des p-Amidophenetols durch Zusatz von Eisenchlorid beruht auf der Bildung dieses Körpers. Der oft mehr ins Purpurrote spielende Farbenton der Reaktion dürfte durch die gleichzeitige Bildung des oben beschriebenen Farbstoffes bedingt sein, da auch die salzsaure Lösung des rohen, mit Farbstoff verunreinigten, bräunlich-gelben p-Azophenetols dieselbe Nuance zeigt.

Aus den Mutterlaugen von der mit Permanganat erhaltenen Oxydationsmasse hatten sich nach langem Stehen etwa 1,5 g bräunliche Krystalle ausgeschieden, welche nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 176° und nach zweimaligem Umkrystallisieren den scharfbegrenzten Schmelzpunkt bei 178° zeigten. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser, worin der Körper leicht löslich ist, wurde er in hellbräunlichen, glänzenden Blättchen erhalten.

Eine Verbrennung sowie eine Stickstoffbestimmung ergaben:

I. aus 0,1163 g 0,2686 g CO_2 und 0,0722 g H_2O,

II. aus 0,2970 g 24,30 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 754 mm Druck.

Hieraus berechnet sich:

C	62,98 Proz.
H	6,88 „
N	9,36 „

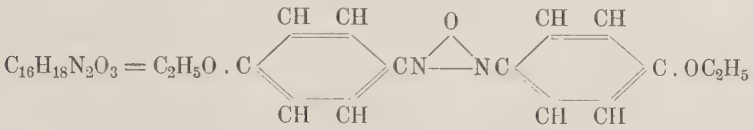
Nach diesen Analysen, die einigermafsen auf die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3 + H_2O$ passen, hätte der Körper wohl p-Azooxyphenetol sein können, zumal sich dieser Körper stets in kleiner Menge neben p-Azophenetol bildet. Doch lag der Schmelzpunkt für p-Azooxyphenetol viel zu hoch, indem letzteres etwa nur um 30° höher hätte schmelzen können, wie das bekannte o-Azooxyphenetol (Schmelzpunkt 102°).

Da indessen diese Unregelmäfsigkeit im Schmelzpunkt nicht einzig dastehend gewesen wäre, so stellte ich zunächst zum Vergleiche reines p-Azooxyphenetol dar, da über die Existenz dieses Körpers in der Litteratur nichts zu finden war. Die Darstellung gelang mit guter Ausbeute analog der Gewinnung des o-Azooxyphenetols in folgender Weise:

5,0 g reinstes p-Nitrophenetol, zu 100,0 g Alkohol von 95 Proz. gelöst, wurden bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur mit allmählich zugesetztem 10proz. Natriumamalgam behandelt und, nachdem die Flüssigkeit unter häufigem Schütteln 2 Stunden bei 0° gestanden hatte, letztere abgegossen und mit dem zum Abspülen des Amalgams benutzten Alkohol vereinigt. Das schon gröfstenteils ausgeschiedene p-Azooxyphenetol wurde durch Zusatz von Wasser noch vollständig gefällt, nach dem Absaugen mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 bei 30 bis 40° behandelt, darauf mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol von 95 Proz. umkrystallisiert. Azophenetol entsteht bei dieser Art der Darstellung nur in sehr geringer Menge, was daraus hervorging, dafs sich die zur Reinigung des Körpers benutzte Salzsäure nur wenig rötlich färbte. Nach dem Umkrystallisieren bildete der Körper hellgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 136,6° (unkorr.).

In heifsem Alkohol ist derselbe leicht, in kaltem schwer löslich und kann daher aus bei 50 bis 60° gesättigter alkoholischer Lösung sehr schön krystallisiert erhalten werden.

Mit diesem p-Azooxyphenetol konnte der bei 178° schmelzende Körper wohl nicht identisch, ja, wenn die Annahme einer Molekel Krystallwasser fallen gelassen wurde, nicht einmal isomer sein. Das erhaltene p-Azooxyphenetol krystallisiert, wie die verwandten Körper, ohne Krystallwasser und entspricht daher der Formel:



I. 0,3120 g Substanz lieferten 26,20 ccm feuchten Stickstoffs bei 16° und 766 mm Druck;

II. 0,4370 g Substanz lieferten 36,90 ccm feuchten Stickstoffs bei 15° und 762 mm Druck.

Daraus berechnet sich:

	I.	II.	$C_{16}H_{18}N_2O_3$
N	9,89	9,92	9,79 Proz.

Der Körper findet sich, wie gesagt, nicht in der Litteratur, ist aber wohl sicher schon hie und da beobachtet, da er sich leicht entsprechend der Orthoverbindung bildet. Bekannt sind nur zwei isomere Trinitroazooxyphenetole der Para-Reihe.

Das p-Azooxyphenetol zeigt dem p-Azophenetol gegenüber, neben den charakteristischen Eigenschaften der Azooxykörper, eine Eigentümlichkeit, welche als scharfe Reaktion auf dasselbe in den dargestellten Azophenetolen diente. Es giebt nämlich mit Chloralhydrat eine äufserst intensiv rote Färbung, während reines Azophenetol sich, ebenso wie der Farbstoff $C_{24}H_{22}N_2O_5$, mit gelber Farbe in geschmolzenem Chloralhydrat löst. Der bei 178° schmelzende Körper nun verhielt sich insofern anders gegen Chloralhydrat, als er sich zuerst mit gelber Farbe darin löste, diese Lösung aber später einen, wenn auch minder intensiven, karminroten Farbenton annahm. Dieser Umstand deutet vielleicht auch auf die nahe Verwandtschaft dieses Körpers zu dem p-Azooxyphenetol hin. Nach der Analyse und diesem Verhalten gegen Chloralhydrat ist es wohl möglich, dafs derselbe ein Isomeres des p-Azooxyphenetols, und zwar das p-Oxyazophenetol ist.

Die Umlagerung der Azooxykörper in Oxyazokörper findet ja unter Umständen leicht statt, und würde der um etwa 40° höhere Schmelz-

punkt des Körpers die Annahme einer solchen Umlagerung in diesem Falle nur unterstützen, da die Oxyazokörper gegenüber den entsprechenden Azooxykörpern in der That diesen bedeutenden Schmelzpunktunterschied zeigen. Vielleicht gelingt es auf anderem Wege, am einfachsten wohl durch Behandeln des p-Azooxyphenetols mit konzentrierter Schwefelsäure, zu demselben Körper zu gelangen.

Obschon noch eine zweite Darstellung des fraglichen Körpers aus p-Amidophenetol unternommen wurde, resultierte derselbe jedoch nur in so geringer Ausbeute, dafs von weiterer Untersuchung vorläufig Abstand genommen werden mufste. Letzterer Oxydationsversuch war gleichzeitig in der Absicht vorgenommen worden, die Art der Einwirkung des Permanganats bei verschiedenen Temperaturen zu studieren.

200,0 g p-Amidophenetol mit 1000,0 g Wasser wurden zu diesem Zwecke zunächst mit 220,0 g Permanganatpulver allmählich in der Weise vermischt, dafs die durch eine Kältemischung niedrig gehaltene Temperatur nicht über 0^0 stieg. Dabei entwickelte sich keine Spur von Kohlensäure, sondern nur Ammoniak, unter Ausscheidung des im vorstehenden beschriebenen braunen Farbstoffs, der sich hierbei zunächst einzig und allein bildete. Erst bei 5^0 erfolgte eine unbedeutende Kohlensäureentwickelung, unter Entwickelung eines Geruches nach Chinon und Bildung von Azophenetol, dessen Entstehung bei 15^0 bis 20^0 ihren Höhepunkt erreichte. Stieg die Temperatur nicht über 20^0, so war die Kohlensäureentwickelung höchst unbedeutend, ebenso der Chinongeruch. Später erst, bei längerem Stehen, bildete sich mehr Chinon, und ging dabei die Oxydation auch leicht noch weiter, was aus dem Vorhandensein von Essigsäure und namentlich von grofsen Mengen Oxalsäure in der Oxydationsflüssigkeit zu schliefsen war. Schliefslich blieb die Masse wieder einige Tage bei 20^0 bis 25^0 unter zeitweiligem Umrühren stehen.

Aus dem Verlaufe der Reaktion, der ganz analog wie bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd erfolgte, geht deutlich hervor, dafs der Farbstoff das erste Oxydationsprodukt ist. Dann erfolgt die Bildung des Azophenetols, des Oxyazophenetols bezw. des Azooxyphenetols und schliefslich die des Chinons. Belegt wurde dieser Befund durch den umgekehrten Verlauf der Reaktion bei der Reduktion des p-Nitrophenetols. Auch hier entstanden drei Körper, zunächst Azooxyphenetol, dann Azophenetol und schliefslich, bei lang anhaltendem Kochen, auch ein brauner Farbstoff. Auch letzterer ist in Säuren mit indigblauer

Farbe löslich und scheint dem im Vorstehenden beschriebenen Farbstoff nahe zu stehen.

Da eine genügende Menge reinen p-Azophenetols zur Verfügung stand, so wurde auch das in der Litteratur noch fehlende p-Hydrazophenetol aus demselben dargestellt.

Man erhält diesen Körper durch Reduktion des p-Azophenetols in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Schwefelammonium, rein indes nur, wenn man die Mengenverhältnisse so wählt, dafs der Körper erst nach längerer Zeit auskrystallisiert.

Das p-Hydrazophenetol bildet weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 118° bis 119°. Ein ganz scharfer Schmelzpunkt liefs sich nicht erlangen, da der Körper sich trotz geeigneter Vorsichtsmafsregeln schwer ganz unverändert trocken erhalten liefs. Infolge teilweiser Oxydation färbten sich die Krystalle stets wieder schwach gelblich. Der geringe Gehalt an zurückgebildetem p-Azophenetol genügte, um das Schmelzen innerhalb eines ganzen Grades erfolgen zu lassen. Ob der Körper sich in trockenem Zustande ohne weitergehende Oxydation aufbewahren läfst, müfste erst die Erfahrung lehren.

Das p-Hydrazophenetol entsteht übrigens auch in beträchtlicher Menge selbst bei nur kurzem Kochen von p-Nitrophenetol mit alkoholischer Kalilauge, auch bei Zusatz von Zinkstaub.

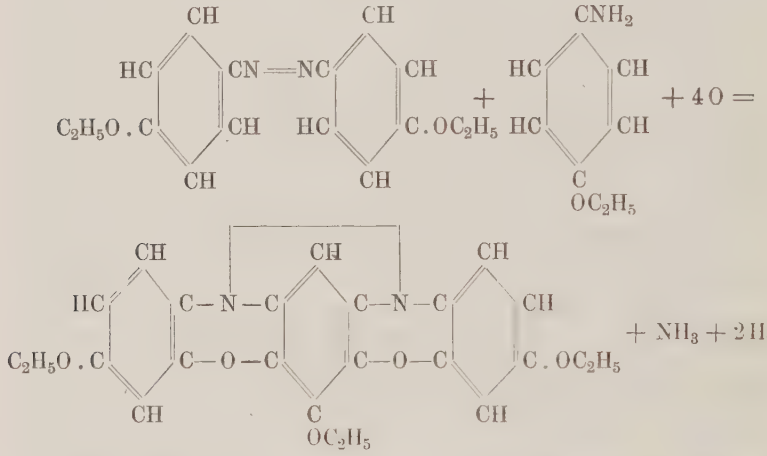
Gegen Chloralhydrat verhält es sich ähnlich wie das p-Azooxyphenetol.

Konstitution des Farbstoffs.

Nachdem die Hauptprodukte des Oxydationsprozesses ermittelt waren, war ein besserer Anhalt für die Ergründung der Konstitution des Farbstoffes gewonnen. Aus dem Verlaufe der Oxydation wie der Reduktion ging hervor, dafs die Oxydationsprodukte sich in folgender Reihenfolge bilden mufsten: Farbstoff $C_{24}H_{22}N_2O_5$, Azophenetol, Azooxyphenetol, Chinon, höher oxydierte harzartige Produkte. Wo die Oxydation aber zuerst ansetzte, ergab sich aus dem Umstande, dafs das acetylierte p-Amidophenetol, das Phenacetin, durch Kaliumpermanganat nicht oxydiert wird.

Es sei zuerst das zweite Oxydationsprodukt betrachtet. Beim p-Azophenetol war der Vorgang einfach der, dafs je zwei Wasserstoffatome zweier Phenetolmolekeln durch Oxydation entfernt wurden, die übrig bleibenden Reste sich durch doppelte Bindung verketteten, und zwar die reaktionsfähigen, beim Phenacetin durch die Acetylgruppe in Anspruch genommenen Wasserstoffatome der Amidogruppe.

Dächte man sich nun zur Erklärung der Bildung des Körpers $C_{24}H_{22}N_2O_5$, dafs zwischen die erwähnten ungesättigten Gruppen $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N$ in ihrem Entstehungsmomente ein unverändertes Amidophenetol unter Verlust seiner Amidogruppe und gleichzeitigem Eintritt zweier bindender Sauerstoffatome sich einlagerte, so würde dies ohne nähere Begründung eine zwar durch den Mangel einer anderen Erklärung erzwungene, aber immerhin nicht ganz unwahrscheinliche Deutung des Vorganges sein. Die Bildung des Körpers entspräche dann der Gleichung:



Der Verlust der Amidogruppe wäre bei dieser Reaktion allerdings nur durch die Gewalt der Einwirkung zu erklären. Zu bezeichnen wäre der fragliche Körper dann nach der in der Gleichung ausgedrückten Konstitutionsformel als: Trioxäthyltriphendioxyazin.

Fast zur Gewifsheit aber wird diese Theorie der Bildung jenes Farbstoffes durch den Umstand, dafs man durch Erhitzen von p-Azophenetol und p-Amidophenetolsulfat im molekularen Verhältnis obiger Gleichung Ammonsulfat und einen Farbstoff erhält, welcher sich dem beschriebenen äufserst ähnlich verhält. Es entweicht dabei aus dem innig gemischten Pulver, wenn man dasselbe in dünner Schicht im Paraffinbade längere Zeit auf 220 bis 230° erhitzt, fast kein Azophenetol; die Masse färbt sich unter Entweichen von Wasser allmählich dunkel und löst sich alsdann mit derselben indigblauen Farbe in konzentrierter Schwefelsäure wie der fragliche Farbstoff. Bei Anwendung eines Überschusses an p-Amidophenetolsulfat scheint dabei ein etwas anderer Körper zu ent-

stehen, dessen blaues Sulfat durch Wasser nicht zerlegt wird. Der gleiche Körper entsteht beim Erhitzen des fertig gebildeten Farbstoffes mit p-Amidophenetolsulfat.

Es würde bei dem beschriebenen Prozefs eine gleichzeitige Oxydation durch den Sauerstoff der Luft eintreten. Dafs dieselbe thatsächlich stattfindet, geht daraus hervor, dafs zur Vollendung der Reaktion längeres Erhitzen nötig ist und dieselbe um so rascher beendet ist, je dünner die Reaktionsmasse ausgebreitet wird. Eine solche Sauerstoffaufnahme in der Hitze kann aber nicht überraschen, wenn man bedenkt, wie leicht diese Körper selbst bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aufnehmen. So absorbiert z. B. die alkalische Lösung des p-Azophenetols innerhalb einiger Stunden so lebhaft Sauerstoff, dafs sie fast schwarzbraun wird. Es wird dabei Azooxyphenetol und schliefslich ein Farbstoff gebildet, welcher in Schwefelsäure ebenfalls mit indigblauer Farbe löslich ist, dessen Sulfat aber durch Wasser nicht zersetzt wird.

Der primäre Körper bei der Oxydation des p-Amidophenetols scheint mir hiernach der Azokörper zu sein, welcher ja auch die geringste Menge Sauerstoff zu seiner Bildung braucht, oder vielmehr seine ungesättigten Reste $C_2H_5O \cdot C_6H_4N$, welche sich sofort entweder untereinander oder mit einer Molekel p-Amidophenetol in der gedachten Weise verketten. Im anderen Falle ist nicht einzusehen, wie zunächst ein an Sauerstoff reicheres Oxydationsprodukt, das Trioxäthyltriphendioxyazin, mit Leichtigkeit entstehen kann, ohne dafs seiner Bildung die Entstehung der erwähnten, nur in der Idee existenzfähigen, ungesättigten Gruppen vorauf geht.

Die angenommene Bildung des Farbstoffes widerspricht scheinbar der von Nietzky[1] beobachteten Bildungsweise der Azine, nach welcher die durch Oxydation der Amidogruppen frei gewordenen Valenzen in die Parastellungen der zweiten Molekel eintreten. Dies würde im vorliegenden Falle nur auf der einen Seite der Molekel möglich sein. Doch ist es wohl kaum fraglich, dafs in dem vorliegenden Falle jene Regel überhaupt nicht in Betracht kommt, da dieselbe jedenfalls nur für Fälle gilt, wo mehrere Anlagerungsarten möglich sind. Vorläufig dürfte daher der fragliche Körper mit hoher Wahrscheinlichkeit als Trioxäthyltriphendioxyazin zu betrachten sein. Ob der Kern des Körpers mit dem von Seidel beobachteten Triphendioxazin identisch ist, scheint

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 3039.

mir zweifelhaft, da die Bildung desselben nicht genau die nämliche ist wie die jenes Körpers.

Dafs der fragliche Körper in der That die ihm zugeschriebene Konstitution hat, würde mit Sicherheit erst eine weitere Synthese dieses Körpers lehren. Letztere hoffe ich durch Sublimation eines Gemisches von Diamidohydrochinonmonoäthyläther, vielleicht auch von Diamidoresorcinmonoäthyläther und p-Amidophenetolsulfat zu bewirken. Leider ist es mir bis jetzt nicht möglich gewesen, obige Körper in einer für diesen Versuch ausreichenden Menge rein zu erhalten. Ich möchte mir daher vorbehalten, seinerzeit über den Erfolg dieser Versuche zu berichten.

Am Schlufs möchte ich noch auf die Möglichkeit hinweisen, an der Hand der Bildungsweise des beschriebenen Farbstoffes Näheres über den roten Farbstoff der Karbolsäure zu ermitteln. Schon diese Aussicht bewog mich, die Arbeiten über diesen Farbstoff weiter auszudehnen, als ursprünglich beabsichtigt war. Während der Ausführung obiger Versuche erschien eine Arbeit von E. Fabini[1] über den Farbstoff der Karbolsäure, in welcher sich die Angabe findet, dafs dieser Farbstoff sich bei Gegenwart von Ammoniak und von Metallsalzen durch Wasserstoffsuperoxyd und jedenfalls auch durch den Sauerstoff der Luft bildet. Nach Fabini bildet der die Karbolsäure färbende Körper in reinem Zustande ein schwärzliches Pulver, welches in seinem Verhalten ganz ähnliche Eigenschaften zeigt — Sublimierbarkeit, indigblaues, durch Wasser zersetzliches Sulfat — wie der im vorstehenden beschriebene Farbstoff. Es ist daher möglich, dafs in dem Karbolsäurefarbstoff ebenfalls eine stickstoffhaltige, vielleicht auch zu den Azinen gehörige Base vorliegt.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung sind kurz folgende:

I. Als Oxydationsprodukte des p-Amidophenoläthyläthers wurden beobachtet:
   a) eine Base der Formel $C_{24}H_{22}N_2O_5$;
   b) p-Azophenetol;
   c) ein bei 178° schmelzender Körper, vielleicht das p-Oxyazophenetol;
   d) Chinon, neben Essigsäure und Kohlensäure;
   e) harzartige Produkte und Oxalsäure.

[1] Pharm. Post 1891, No. I, p. 2.

II. Die blutrote Färbung des p-Amidophenoläthyläthers durch Oxydationsmittel beruht auf der Bildung von p-Azophenetol, neben Spuren des die Färbung beeinflussenden Farbstoffes $C_{21}H_{22}N_2O_5$.

III. Darstellung von p-Hydrazophenetol, Schmelzpunkt 118 bis 119°.

IV. Darstellung von p-Azooxyphenetol, Schmelzpunkt 136,6°.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Firma J. D. Riedel zu Berlin angefangen und beendet. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle sowohl der Firma J. D. Riedel meinen Dank auszusprechen für das rege Interesse, welches selbige meinen teilweise ein wenig über das fabrikatorische Interesse hinausgehenden Arbeiten entgegenbrachte, als auch im besonderen Herrn Dr. L. Scholvien zu Grünau für die Beschaffung des nötigen Ausgangsmaterials.

Berlin, den 20. April 1891.